

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/005632

International filing date: 25 May 2005 (25.05.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 026 432.5
Filing date: 29 May 2004 (29.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 25 August 2005 (25.08.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

10 2004 026 432.5

Anmeldetag:

29. Mai 2004

Anmelder/Inhaber:

SCHOTT AG, 55122 Mainz/DE

Erstanmelder: SCHOTT Spezialglas AG,
55122 Mainz/DE

Bezeichnung:

Glaszusammensetzungen als antimikrobieller Zusatz
für Dentalmaterialien und deren Verwendung

IPC:

A 61 K 6/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. August 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Glaszusammensetzungen als antimikrobieller Zusatz für Dentalmaterialien und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft antimikrobielle Zusätze für Materialien zur Zahnrestauration, beispielsweise antimikrobielle Zusätze für Dentalgläser sowie antimikrobielle Materialien zur Zahnrestauration, sogenannte antimikrobielle Dentalgläser. Die Materialien zur Zahnrestauration umfassen insbesondere Materialien zur Zahnfüllung, wobei die Materialien zur Zahnfüllung Glasionomerzement, Komposite oder Kompomer umfassen. Des weiteren werden unter Materialien zur Zahnrestauration auch Zusätze, insbesondere antimikrobielle Zusätze in Beschichtungs- oder Verblendmaterialien für keramische Dentalstrukturen sowie Dentalgläser verstanden. Dentalgläser sind beispielsweise in der DE 4323143 C1 offenbart, deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich in den der vorliegenden Anmeldung mitaufgenommen wird.

Bei diesen antimikrobiellen Zusätzen handelt es sich um antimikrobielle und/oder desinfizierende Glaszusammensetzungen oder Glaskeramiken.

Die Glaszusammensetzungen werden bevorzugt als Pulver, Fasern, Flakes oder Kugeln zugegeben.

Die Verwendung derartiger antimikrobieller Zusätze findet insbesondere im Bereich der Materialien zur Zahnfüllung statt.

Die Materialien zur Zahnfüllung sind nach Journal de l'Association dentaire canadienne, Okt. 1999, Vol. 65, N° 9, p 500-504 in drei Klassen eingeteilt, Glasionomerzemente, Komposite und Compomere.

Der oben genannte Artikel wird vollumfänglich in den Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung mitaufgenommen.

Gemäß Journal de l'Association dentaire canadienne, Okt. 1999, Vol. 65, N° 9, p 500-504 vereinen Komposite als Materialien zur Zahnfüllung zwei unterschiedliche Materialien, die gemeinsam, beispielsweise als Mischung Eigenschaften entwickeln, die jedes Material für sich alleine nicht besitzt. Komposite, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, umfassen eine Harz-Matrix und verschiedene anorganischen Füllstoffen.

Die Harz-Matrix eines Komposites besteht aus einer Mischung unterschiedlicher Monomere, die je nach Mengenverhältnis in Verbindung mit Art und Mischung der Füllstoffe unterschiedliche Eigenschaften- bzw. Eigenschaftsabstufungen ergeben.

Die Harz-Matrix besteht in der Hauptsache aus den Acrylat-Monomeren PMMA (Polymethylmethacrylat), TEGDMA (Triethylenglycoldimethacrylat) und BIS-GMA (Bisphenol Glycidylmethacrylate Komposits). Derartige Harzsysteme sind lichtaushärtbar. Weitere Bestandteile der Harz-Matrix sind häufig Beschleuniger, Verzögerer, Stabilisatoren, Initiatoren.

Als Füllstoffe eines Komposites finden hauptsächlich Gläser, (Glas)-Keramik, Quarz, Sol-Gel-Materialien und Aerosile Verwendung.

Der Füllstoff wird in den Matrix eingebettet um das physikalische und chemische Verhalten des Verbunds also des Komposites zu steuern. Die Füllstoffe verbessern insbesondere den Polymerisationsschrumpfung und verbessern beispielsweise die mechanischen Eigenschaften wie E-Modul, Biegefestigkeit, Härte und Abrasionsfestigkeit.

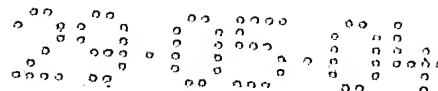
Die Festigkeit sowie die Härte der Komposite wird durch Wärme und/oder mit dem durch Polymerisation mit Licht eingestellt. Unter dem Einfluss von Licht, beispielsweise Licht einer UV-Lampe einer Halogen-Lampe einer Plasma-Lampe oder einer LED-Lampe (Light Emitting Device), insbesondere einer LED die Wellenlängen im Blauen emittiert und im Zusammenspiel mit Zusatzstoffen werden reaktive Radikale gebildet. Diese Radikale setzen beispielsweise eine

Kettenreaktion in Gang, bei der die Monomere des Matrixmaterials z.B. Bis-GMA über ein radikalisiertes Zwischenprodukt zu immer längere Kettenmolekülen zusammengesetzt wird und der Kunststoff so aushärtet. Bei dem Prozess handelt es sich also um eine „Radikalische Polymerisation“. Bei der radikalischen Polymerisation lagert sich das Zwischenprodukt beispielsweise an die Kohlenstoffdoppelbindung eines weiteren Monomers an. Dadurch entsteht wieder ein Radikal usw., so dass eine Kettenreaktion eintritt.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Füllstoffe des Komposites nicht erkennbar sind, was eine möglichst kleine Korngröße erfordert und wiederum die Polierbarkeit der gesamten Füllung, d.h. des Komposites verbessert. Dafür sind die Partikel mit Korngrößen kleiner als 100 μm , bevorzugt kleiner 50 μm , ganz besonders bevorzugt kleiner 10 μm geeignet. Unterschreitet die Partikelgröße einen Wert kleiner als 2 nm, bevorzugt kleiner als 5 nm besonders bevorzugt kleiner als 10 nm, so sind die mechanischen Eigenschaften der Komposite zu gering.

Bei den Füllstoffen ist es auch möglich Mischungen von Partikel unterschiedlicher Größe zu benutzen, beispielsweise ein Pulver mit einer mittleren Korngröße im nm-Bereich und ein Pulver mit einer mittleren Korngröße im Bereich von μm . Mit einer solchen Mischung kann die Polierbarkeit und die mechanischen Eigenschaften des Komposites erhöht werden.

Die Komposite gemäß dem Stand der Technik weisen eine geringe Polymerisationsschrumpfung auf. Ist die Polymerisationsschrumpfung zu hoch, so würden hohe Spannungen zwischen Zahnwand und Füllung auftreten. Bei zu großer Polymerisationsschrumpfung kann im Extremfall sogar eine Zahnwand brechen. Ist die Adhäsion zwischen Füllung und Zahnwand schlecht, und/oder schrumpft das Material zur Zahnfüllung zu stark, so kann es zur Bildung von Randspalten kommen, was in der Folge wieder zu Sekundärkaries führen kann. Zur Zeit erhältliche handelsübliche Materialien schrumpfen um ca. 1,5-2%.



Insbesondere für Anwendungen im Frontzahnbereich weisen die Komposite, eine Farbe und Transluzenz auf, so der Komposit nicht von der umgebenden gesunden Zahnschubstanz unterseheidbar ist. Deshalb ist das Material im wesentlichen farbneutral und die Transluzenz entspricht im wesentlichen der eines natürlichen Zahns.

Betreffend die mechanischen Eigenschaften ist es vorteilhaft, wenn die bruchmechanischen Eigenschaften so sind, dass die Füllung bei Kauvorgängen nicht zu stark verschleißt und andererseits der gegenüberliegende Zahn nicht geschädigt wird.

Betreffend die thermische Ausdehnung des Komposites ist es vorteilhaft, wenn diese weitgehend der thermischen Ausdehnung der Zahnschubstanz angepasst ist.

Betreffend die chemische Beständigkeit des Komposites ist dieser so ausgebildet, dass der Komposit gegen basische Angriffe eine ausreichende Stabilität besitzt.

Des weiteren weist der Komposit, eine Röntgenopazität auf, so dass die Füllung im Röntgenbild vom gesunden Zahn und etwaigem Sekundärkaries unterscheidbar ist.

Betreffend die Rheologie ist das Harz Vorteilhafterweise thixotrop, d.h. unter Ausübung von Druck nimmt die Viskosität ab, danach wieder zu. Dieses Verhalten ist deswegen von Vorteil, da das Harz aus Kartuschen in die Cavität eingefüllt werden muss andererseits aber auch vor der Aushärtung möglichst formstabil sein muss.

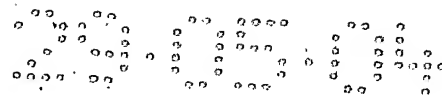
Der Begriff Glasionomerenzement ist in der ISO 7484 definiert, deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung mitaufgenommen wird.

Als Glasionomerezement sind beispielsweise wässrige Poly-(Carbonsäure)-Zement-Zusammensetzungen bekannt und werden bereits in der Zahnheilkunde eingesetzt. Glasionomerezemente umfassen ein Polymer, das freie Carbonsäuregruppen, typischerweise ein Homo- oder Co-Polymer einer Acrylsäure enthält und ein Ionen freisetzendes Glas wie zum Beispiel ein Calcium-Aluminiumfluorosilicatglas.

Glasionomerezementen bilden sich über eine Säure-Basen-Reaktion in wässriger Lösung. In Gegenwart von Wasser setzt das Glas polyvalente Metallionen, wie zum Beispiel Aluminium- und Calcium-Ionen frei. Diese dienen einer Vernetzung des Polymers. So wird eine starre gelatineartige Struktur erhalten. Zur gleichen Zeit reagiert das Material im Glas mit Wasser und bildet Kieselsäure. Als Ergebnis dieser Gel bildenden Reaktion bildet sich ein Zement, der für Dentalanwendungen geeignet ist.

Weiterhin bekannt sind polymerisierbare Zemente, wie sie zum Beispiel in EP-A-0219058 beschrieben werden und unter der Bezeichnung Kompomer und „kunststoffverstärkter Glasionomerezement“ bekannt sind.

Bei dem kunststoffverstärkten Glasionomerezement Kompomer handelt es sich um ein Material, das die Vorzüge eines Kompositwerkstoffes und die eines Glasionomeren miteinander vereint. Das Material umfasst Dimethylmetacrylat-Monomere mit zwei Carboxylgruppen und ein Füllmaterial, das im wesentlichen ein ionenabgebendes Glas ist. Das Verhältnis der Carboxylgruppen zu den Kohlenstoffatomen des Rückgrates beträgt 1:8. Die Zusammensetzung ist wasserfrei und das ionenabgebende Glas ist teilweise silanisiert, um eine Bindung mit der Matrix sicherzustellen. Die mit Kompomer bezeichneten Materialien werden durch eine Polymerisation freier Radikale erhalten. Die Kompomere enthalten keinerlei Wasser. Kompomere werden auch als „hybride Glasionomeren“ bezeichnet. Sie haben eine niedrigere Biegefestigkeit, eine niedrige Druckfestigkeit, eine niedrige Bruckfestigkeit und Härte. Die Kompomere



8

sind einsetzbar als Kleber in der Kiefernorthopädie, als Amalgan-Bonding-System und im Bereich der Veterinärmedizin.

5 Für alle Arten von Materialien zur Zahnfüllung, also Glasionomere, Komposite und Compomere gilt, dass sie als Füll- oder Zuschlagstoffe neben den inerten oder reaktiven Dentalgläsern als weitere Füllstoffe Aerosile, bspw. pyrogene Kieselsäure enthalten können, die zur Einstellung der Rheologie eingesetzt werden. Die Aerosile haben im Gegensatz zu den gemahlten Glaspulvern sphärische Form und Partikelgrößen von ca. 50 - 300 nm.

10

Als weitere Füllstoffe können Pigmente zur Einstellung der Zahnfarben enthalten sein, sowie Stoffe zum Erreichen der Röntgenopazität. Derartige Stoffe sind beispielsweise BaSO_4 , ZrO_2 , YbF_3 .

15

Auch Sol-Gel-Materialien wie z. B. Zr-Silikate als Füllmaterial, das Röntgenopazität aufweist, sind denkbar.

Des weiteren können organische Fluoreszenzfarbstoff zur Nachbildung der Fluoreszenzeigenschaften des natürlichen Zahnes vorgesehen sein.

20

Nachteilig an den bekannten Materialien im Bereich der Zahnheilkunde, insbesondere den Glasionomerezementen, den Kompositen und den Compomeren war, dass sie keine antimikrobielle Wirkung aufweisen und somit vor antimikrobiell ausgelösten Zahnerkrankungen wie beispielsweise

25

Sekundärkaries, Wurzelentzündungen oder Parodontose nicht schützen.

Die antimikrobielle, entzündungshemmende und wundheilende Wirkung von Gläsern, insbesondere hieraus hergestellten Glaspulvern ist aus nachfolgenden

30

Schriften bekannt geworden; deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung miteingeschlossen wird:

WO 03/018498

WO 03/018499

5 Die WO03/018496 und die WO03/018499 zeigen ein entzündungshemmendes und wundheilendes Silicatglaspulver.

10 Aus der WO 03/018498 ist antimikrobielles, entzündungshemmendes Glas und Glaspulver bekannt geworden, dass in der Glaszusammensetzung mehr als 10 ppm Jod enthält. Aus WO02/072038 und EP-A-1365727, deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung mitaufgenommen wird, ist die Verwendung von Alkali-Erdalkaligläsern ohne Ag, Zn, Cu in Dentalmaterialien bekannt.

15 Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere Zusätze für Dentalmaterialien bereitzustellen, die eine antimikrobielle und desinfizierende, entzündungshemmende und wundheilende Wirkung besitzen.

20 Gelöst wird die Aufgabe gemäß den unabhängigen Ansprüchen. Vorteilhafte Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform fungieren die antimikrobiellen Zusätze, die im folgenden auch als antimikrobielle Dentalglaspulver bezeichnet werden, selbst als Glasionomere, d.h. sie besitzen neben der antimikrobiellen Wirkung noch die Funktion als Initiator für eine Polymerisation von Monomeren zu dienen bzw. die für die Aushärtreaktion zu einem Glasionomerezement notwendigen Ionen, bspw. die Ca^{2+} , Al^{3+} -Ionen zur Verfügung. Beispielsweise bewirkt die Auslaugung von Ca^{2+} , Al^{3+} -Ionen zusammen mit z. B. den Polycarbonsäure der Kunststoffe des Zementes die Aushärtung. Es handelt sich
30 also in diesem Fall um reaktive antimikrobielle Dentalglaspulver.

In einer alternativen Ausführungsform hat das antimikrobielle Glas selbst keine Ionomereneigenschaften, sondern fungiert als Zuschlagmaterial, das die antimikrobielle Wirkung zur Verfügung stellt. Es handelt sich also um ein inertes antimikrobielles Dentalglaspulver, wie es beispielsweise in Kompositen eingesetzt wird. Wird das antimikrobielle Dentalglaspulver lediglich als Zuschlagstoff, also als inertes antimikrobielles Dentalglaspulver eingesetzt, so kann die Polymerisation der Monomere beispielsweise durch Licht z. B. UV-Strahlung oder Wärme erreicht werden.

5

In einer weitergebildeten Ausführungsform ist das inerte oder auch das reaktive antimikrobielle Dentalglaspulver derart ausgestaltet, dass der Schrumpf des sich nach der Polymerisation ergebenden Glasionomerenzementes, Komposites oder Compomeres verringert oder Röntgenopazität erzielt wird. Auch die Ausgestaltung des antimikrobiellen Dentalglaspulvers derart, dass eine Remineralisierung des Zahnschmelzes unterstützt wird, ist möglich.

10

15

Selbstverständlich sind auch Mischungen des erfindungsgemäßen antimikrobiellen Dentalglaspulvers mit anderen Dentalfüllern, beispielsweise herkömmlichen Dentalgläsern möglich.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der thermische ausdehnungskoeffizient, die CTE des antimikrobiellen Dentalglaspulvers sehr klein und liegt zwischen $3 \cdot 10^{-6} / K$ und $8 \cdot 10^{-6} / K$.

25

Bevorzugt ist der Brechungsindex des antimikrobiellen Dentalglaspulvers so gewählt, dass der Brechungsindex weitgehend an den der Matrix angepasst ist, wobei das Glaspulver selbst weitgehend frei von färbenden Ionen ist.

30

In einer weitergebildeten Ausführungsform sind die Glaspulveroberfläche des antimikrobiellen Dentalglaspulvers silanisiert, so dass ein chemischer Verbund zwischen Füllstoffpartikel und Harzmatrix ermöglicht wird. Dies wiederum hat

verbesserte mechanische und rheologische Eigenschaften der Füllung bzw. der Formulierung zur Folge.

5 Besonders bevorzugt ist es, wenn das antimikrobielle Dentalglaspulver eine gute chemische und hydrolytische Beständigkeit sowie eine hohe Röntgenopazität (RO) aufweist.

Eine hohe Röntgenopazität wird insbesondere durch Zugabe von schweren Elementen, wie Sr oder Ba erreicht.

10 Um die Ästhetik und die Polierbarkeit zu verbessern, sind kleine Korngrößen des antimikrobiellen Dentalglaspulvers von d50 zwischen 0,4 - 1,5 µm bevorzugt.

15 Besonders bevorzugt sind Ausführungsformen, die antimikrobielle Langzeitwirkung besitzen.

Besonders bevorzugt besitzen die Materialien eine hohe antimikrobielle und desinfizierende Wirkung, setzen aber keine bzw. nur sehr geringe Mengen antimikrobieller Ionen wie zum Beispiel Zink oder Silber frei.

20 Bevorzugt finden die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Glas Verwendung in Beschichtungs- Füll- oder Verblendmaterialien für die Zahnheilkunde.

25 Im Gegensatz zu Implantatmaterialien, die in den Kiefer eingebracht werden, werden die in dieser Anmeldung beschriebenen Materialien bevorzugt im bzw. am Zahn verwendet.

30 In einer besonderen Anwendung in Glasionomerenzementen umfassen die Zemente den antimikrobiellen Glaszusatz oder die antimikrobielle Glaskeramik in einer Konzentration im Bereich von 0,01 – 99,5 Gew% Bevorzugt sind 0,1 bis 80 Gew%, insbesondere bevorzugt sind 1 bis 20 Gew% antimikrobieller Glaszusatz oder Glaskeramikzusatz in Glasionomerenzementen enthalten.

Die antimikrobiell wirkenden Gläser gemäß der Erfindung können auch mit bekannten Glaspulvern, die als Dentalfüllmaterialien eingesetzt werden, gemischt werden.

5

Die Partikelgrösse der antimikrobiellen Glaspulver ist beispielsweise bei d50-Werten grösser als 0,1 μm , bevorzugt grösser als 0,5 μm noch bevorzugter grösser als 1 μm .

10

Die Partikelgrösse der antimikrobiellen Glaspulver ist bei d50-Werten beispielsweise kleiner als 200 μm bevorzugt kleiner als 100 μm noch bevorzugter kleiner als 20 μm . Am bevorzugtesten sind Partikelgrössenverteilungen mit Partikelgrössen größer als 0,1 μm und 10 μm , insbesondere wegen der besseren Polierbarkeit zwischen 0,1 – 1,5 μm .

15

Die Gläser enthalten in bevorzugten Ausführungsbeispielen antimikrobiell wirksame Elemente bzw. Ionen wie z. B. Ag, Zn, Cu. Die Freisetzungsraten der antimikrobiell wirkenden Ionen sind in den Glasmatrizen so gering, dass kein Gesundheitsrisiko besteht andererseits aber eine hinreichende antimikrobielle Wirkung erzielt wird.

20

Beispielsweise wird bei der Freisetzung von Silber als antimikrobiellem Ion eine hinreichende Freisetzung für eine antimikrobielle Wirkung erreicht, die noch nicht zu gesundheitlichen Schäden führt, wenn die Freisetzungsraten von z. B. Silber in Wasser aus den erfindungsgemäßen Gläsern unterhalb von 1000mg/l bevorzugt < 500mg/l und <100mg/l liegt. Besonders bevorzugt liegen diese <50 mg/l und < 20mg/l. In einer ganz bevorzugten Ausführungsform liegen diese < 10mg/l.

25

Ist das antimikrobielle Glas erfindungsgemäß in ein Kompositmaterial eingebracht, so werden in Kontakt mit Flüssigkeit wie z. B. Wasser oder Mundspeichel noch geringere Mengen Silber freigesetzt, als aus dem freien Glas in Wasser.

30

Freisetzungsraten von z. B. Silber in Wasser aus den erfindungsgemäße Kompositit, oder Glassionomerzement oder Compomer unterhalb von 10 mg/l bevorzugt < 1 mg/l ganz bevorzugt < 0,1 mg/L.

- 5 Um eine ausreichende antimikrobielle Wirkung zur Verfügung zu stellen liegen die Freisetzungsraten beispielsweise für Ag oberhalb von 0,0001 mg/l, bevorzugt oberhalb von 0,001 mg/l und ganz besonders bevorzugt oberhalb von 0,01 mg/l. Als Basisgläser kommen Phosphat-, Borat und Silicat-Gläser infrage, die keine zu hohe chemische Beständigkeit aufweisen.

10

Vorteilhaft ist, dass diese Gläser in ihrer Brechzahl anpassbar sind.

- 15 Um eine antimikrobielle und desinfizierende Wirkung zu erhalten ist der Gehalt von Ionen wie bspw. Ag, Zn, Cu im Glasionomer grösser als 0,01 Gew%, bevorzugt grösser als 0,1 Gew% noch bevorzugt grösser als 0,5 Gew%. Besteht in einer bevorzugten Ausführungsform eine erfindungsgemäße Mischung aus einem antimikrobiellen Glaspulver, das auch in dieser Anmeldung als antimikrobielles Dentalglaspulver bezeichnet wird und einem Glasionomeren und/oder einem Dentalglaspulver, so ist das Verhältnis von antimikrobiellem Glaspulver / Glasionomer und/oder Dentalglaspulver > 0,0001 bevorzugt grösser als 0,001 ganz bevorzugt grösser als 0,01.

20

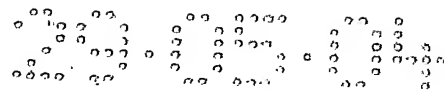
Ist der Gehalt an antimikrobiellem Glaspulver zu niedrig, d.h. ist das Verhältnis antimikrobielles Glaspulver / Glasionomer und/oder Dentalglaspulver < 0,0001 so wird keine ausreichende antimikrobielle und desinfizierende Wirkung der Mischung mehr erzielt.

25

Bevorzugt ist das Verhältnis von antimikrobiellem Glaspulver / Glasionomer und/oder Dentalglasfüller < 200 bevorzugt kleiner als 100, ganz bevorzugt kleiner als 10.

30

Weist die Mischung ein Verhältnis von antimikrobiellem Glaspulver / Glasionomer und/oder Dentalglasfüller auf, das größer als 200 ist, so wird keine



ausreichende Initiierung der Polymerisation der Monomere durch das Glasionomere mehr erzielt.

5 In einer besonderen Ausführungsform stellt das antimikrobielle Pulver, wenn es in Kontakt mit Wasser bspw. Mundspeichel etc kommt durch Ionenaustausch mit der Glasmatrix einen basischen pH, d.h. einen pH-Wert >7 ein. Dieser neutralisiert Säuren, die durch Kariesbakterien gebildet werden, und den Zahn bzw. den Zahnschmelz angreifen können. Insbesondere verhindert diese Reaktion den Angriff in den Zwischenräumen zwischen dem Dentalmaterial und dem Zahn.

10 Die Kombination der antimikrobiellen Glaspulver mit besonders remineralisierenden Glaspulvern, wie z. B. einem Glaspulver wie in der EP-A-1365727 offenbart ist möglich und bevorzugt. Dadurch wird zum einen eine enge Verbindung zwischen Zahn und Dentalmaterial erreicht und zum anderen, da
15 remineralisierende Glaspulver wie z. B. die Glaspulver aus der EP-A-1365727 ebenfalls eine geringe antimikrobielle Wirkung besitzen ein antimikrobieller synergistischer Effekt erzielt. In der EP-A-1365727 ist die Verwendung von bioaktivem Glas zur Herstellung eines Mittels für eine permanente Zahnfüllung beschrieben. Das bioaktive Glas ist vorzugsweise in
20 einem Bindemittel zur Verbindung einer Zahnfüllung mit einem Zahn, in einem Glas-Ionomer-Zement, in einem Glas-Kunststoff-Composit, in einem compositverstärktem Glas-Ionomer-Zement und/oder in einem Mittel zur Behandlung der Zahnwurzel, des Zahnhalses und/oder der Zahnkrone enthalten und enthält vorzugsweise Fluoridionen.

25 Eine antimikrobielle Wirkung beispielsweise durch die Freisetzung von Ag, Zn oder Cu-Ionen wird in dem Glas-Ionomeren-Zement, in dem Glas-Kunststoff-Composit, in dem compositverstärkten Glas-Ionomeren-Zement und/oder in dem Mittel zur Behandlung der Zahnwurzel, des Zahnhalses und/oder der Zahnkrone,
30 dass das bioaktive Glas, das in der EP-A-1365727 beschrieben ist, enthält, nicht beschrieben. Besonders bevorzugt besitzt das Glas eine hohe Röntgenopazität.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt der antimikrobielle Glaszusatz Fluorid frei, wie beispielsweise die Glaszusammensetzung, die in der WO 03/018499 offenbart ist. Die Auswahl eines derartigen antimikrobiellen Glaspulvers beugt der Bildung von Karies vor. Bevorzugt besitzt das antimikrobielle Glaspulver

5 remineralisierende Eigenschaften.

In einer weitergebildeten Ausführungsform fungiert der antimikrobielle Zusatz selbst als Glasionomer, d.h. er stellt die für die Aushärtreaktion zu einem Glasionomerezement notwendigen Ionen, bspw. die Ca^{2+} , Al^{3+} -Ionen zur

10 Verfügung. Die Auslaugung von Ca^{2+} , Al^{3+} -Ionen bewirkt zusammen mit z. B. den Polycarbonsäure der Kunststoffe die Aushärtung des Zementes

Für die remineralisierende Eigenschaften sind Glaszusammensetzungen bevorzugt einzusetzen, die Ca und/oder Phosphorionen und / oder Natrium und/oder Verbindungen, die Ca oder Phosphor enthalten freisetzen, und so die

15 Remineralisierung der Zähne unterstützen.

Bekannte Glasionomerezemente bestehen häufig aus einem Pulver-Flüssigkeit-System.

20 Der Glasionomerezement entsteht durch eine Abbindereaktion der flüssigen Komponente mit dem Glasionomeren wie unten beschrieben.

In der Regel werden die organischen Bestandteile zu einer Flüssigkeit verarbeitet, ergebend die flüssige Komponente, die erst direkt vor der Anwendung vom

25 Zahnarzt mit der festen Komponente, insbesondere dem Pulver, insbesondere dem Glaspulver, dem sogenannten Glasionomeren innig vermischt wird. Die Flüssigkeiten bestehen zum Beispiel aus Polyacrylsäuren, Weinsäure, destilliertem Wasser, Drei-Harz-Komplexen wie beispielsweise 2-Hydroxyethylmethacrylate (HEMA). Auch üblich sind Paste-Paste-Systeme, bei

30 denen die Bestandteile, die alleine noch keine Reaktion mit dem Glasionomeren bzw. der erfindungsgemäßen Mischung aus Glasionomeren und antimikrobiellem Glaspulver erzielen, mit diesem zu einer Paste vermischt werden, z. B. 2-Hydroxy-

ethyl-methacrylat, Dimethacrylate oder Pigmente. Die anderen Bestandteile wie Polyacrylsäuren, Wasser, Pyrogenkieselsäure werden in einer zweiten Paste vermischt. Beim Zahnarzt wird dann durch intensives Vermischen der Pasten die Abbindereaktion in Gang gesetzt, die den Glasionomerezement ergibt.

5

Es sind auch verstärkte Systeme bekannt, in denen zum Beispiel auch Methacrylat-modifizierte Polycarbonsäuren eingesetzt werden.

10

Soll der Zement dualhärtend ausgestattet sein, ist die Verwendung von Photoinitiatoren wie zum Beispiel Campherchinon möglich.

15

Der Vorteil einer Mischungen von antimikrobiell wirkenden Glaspulvern mit nicht antimikrobiell wirksamen Glasionomeren gemäß der Erfindung besteht darin, dass die antimikrobielle Wirkung der Mischung die antimikrobielle Einzelwirkung des Glaspulvers übersteigt, da die Freisetzung antimikrobiell wirksamen Ionen wie z. B. Ag aus dem antimikrobiellen Glaspulver durch die freigesetzten Ionen aus dem Glasionomer angeregt wird.

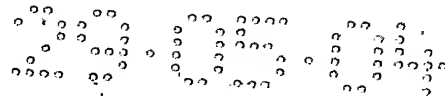
20

Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass durch den Zusatz von Ionenfreisetzendem antimikrobiellem Pulver die radikalische Polymerisation (initiiert durch z. B. Licht oder Wärme) d.h. der Polymerisationsgrad und somit der Festigkeitsgrad (z. B. E-Modul etc.) sowie die Kinetik der Polymerisation des Zementes synergistisch unterstützt wird.

25

Sind bei Kompositen die oben beschriebenen Füllstoffe Glasfüller, die biozide Ionen wie z. B. Ag^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} enthalten, so kann durch die Freisetzung dieser Ionen aus dem Glas der gesamte Komposit eine antimikrobielle Wirkung aufweisen. Dadurch, dass der gesamte Komposit eine antimikrobielle Wirkung aufweist, wird die Bildung von Sekundärkaries vermieden, zumindest aber deutlich verlangsamt.

30



Die als Füllstoff verwendeten Glasfüller können selbst keine antimikrobielle Wirkung aufweisen, aber Teil einer Mischung aus Glasfüller und antimikrobiellem Glaspulver sein.

5 Bei den Glasionomerezementen ist es durch den Zusatz von antimikrobiellen Gläsern möglich, dass die karboxylhaltigen Gruppen der Polyalkenotketten das Kalzium der Hydroxylapatitschicht des antimikrobiellen Glaspulvers chelieren, um den Kleber zu mineralisiertem Hartzahngewebe abzubinden. Durch die Zugabe von antimikrobiellem Glaspulver in ein Glasionomerezement ist es also erstmals
10 möglich, zu mineralisiertem Hartzahngewebe abzubinden.

Darüberhinaus induzieren die Ionen der Reaktion, die zur Einstellung der Glasionomerezement verwendet werden, dass Kalzium, Aluminium, Natrium, Fluorid und Kieselsäureionen vom säurelöslichen Glas freigegeben werden.

15 Unter einem strukturellen Gesichtspunkt ist ein Glasionomerezement ein Komposit, in dem die unreaktierten Glaspartikel der Matrixfüller sind und die Kalzium-Aluminium querverbundenen Polyalkenotketten die Matrix bilden. Die von der Matrix umschlossenen Glaspartikel stellen dann eine Bindung zwischen
20 dem Füller und der Matrix dar.

Die ionischen Bindungen sind für die Vernetzung der Polymerketten und die Einstellungen des Glasionomerezementes verantwortlich. Die große Anzahl sekundärer Bindungen spielen eine wichtige Rolle bei der Einstellung der
25 mechanischen Eigenschaften des Zementes.

Glasionomerezement sind spröde und haben einen niedrigen Elastizitätsmodul, sie sind unter Zugspannung schwach und haben eine niedrige Bruchfestigkeit. Wegen ihrer schlechten mechanischen Eigenschaften ist ihre Verwendung beschränkt.

30 Eine Möglichkeit die mechanischen Eigenschaften von Glasionomerezementen zu verbessern, besteht in einer verbesserten Matrix. Hier wurden Fortschritte gegenüber dem Stand der Technik erzielt, indem man zur Verstärkung der Matrix

antimikrobielle Gläser einsetzt, die zu der oben beschriebenen Abbindereaktion führen.

Bei Kompomeren wird durch die Zugabe antimikrobieller Glaspulver der Vorteil erzielt, dass der Schrumpf geringer wird. Des weiteren werden die mechanischen Eigenschaften von Glassionomeren verbessert und ein starker Bindungseffekt der Komposite erzielt.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert werden ohne hierauf beschränkt zu sein.

Als antimikrobieller Glaszusatz zu einem Glasionomeren in einem Glasionomerenzement, insbesondere in Form eines antimikrobiellen Glaspulvers sind beispielsweise Borosilicatgläser geeignet. Zunächst sollen Ausführungsbeispiele für Borosilicatgrundgläser gegeben werden, die keiner besonderen Behandlung zur Erzielung eines phasenentmischten Systems unterzogen wurden.

Die Gläser wurden dadurch erhalten, dass aus den Rohstoffen ein Glas erschmolzen wurde, das anschließend zu Ribbons geformt wurde. Diese Ribbons wurden mittels Trockenmahlung zu Pulver mit einer Partikelgröße $d_{50} = 4 \mu\text{m}$ weiterverarbeitet.

In Tabelle 1 sind Glaszusammensetzungen in Gew% auf Oxidbasis erfindungsgemäßer Borosilicatgläser angegeben, die zu einem Glaspulver gemahlen werden können und in dem Glasionomerenzement Verwendung finden.

Tabelle 1:

Zusammensetzungen in Gew% auf Oxidbasis von erfindungsgemäßen
Borosilicatgläsern

| | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 | A11 | A12 | A13 | A14 | A15 | A16 | A17 | A18 |
|--------------------------------|------|------|------|----|----|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|-----|------|-----|-----|
| SiO ₂ | 63,5 | 63,5 | 62,5 | 71 | 61 | 69 | 61 | 61 | 64,5 | 60,99 | 56,2 | 63,5 | 77 | 70 | 57 | 63,5 | 61 | 65 |
| B ₂ O ₃ | 30 | 29,9 | 28 | 21 | 21 | 16 | 22 | 36 | 25,5 | 22 | 18 | 29 | 14,5 | 10,7 | 27 | 29 | 37 | 33 |
| Al ₂ O ₃ | | | 4 | | | 2,75 | | | | | 6,63 | | 4 | 4 | | | | |
| P ₂ O ₅ | | | | | | 2,75 | | | | | | | | | | | | |
| Na ₂ O | 6,5 | 6,5 | | 7 | | 6 | 3 | 2,99 | 4,7 | 5 | 3,7 | 6,5 | 3,5 | 2,8 | 6 | 5,5 | | |
| Li ₂ O | | | | | | | | | | | 1,84 | | | | | | | |
| K ₂ O | | | | | | | 4 | | | | 5,64 | | 1 | 3,6 | | | | |
| BaO | | | 5 | | | | | | | | | | | | | | | |
| CaO | | | | | | 3 | | | | | | | | | | | | |
| MgO | | | | | | | | | | | | | | 2,1 | | | | |
| SrO | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ZnO | | | | | 18 | | 9,95 | | | | 0,28 | | | 2,5 | 10 | | | |
| SO ₃ | | | | | | | | | | | 5,37 | | | | | | | |
| Ag ₂ O | | 0,1 | 0,5 | 1 | | 0,5 | 0,05 | 0,01 | 5 | 0,01 | 0,21 | 1 | | | | 2 | 2 | 2 |
| CuO | | | | | | | | | | 2 | 2,07 | | | | | | | |
| GeO ₂ | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| TeO ₂ | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cr ₂ O ₃ | | | | | | | | | | 1 | 0,04 | | | | | | | |
| ZrO ₂ | | | | | | | | | | 1 | 0,01 | | | | | | | |
| Jod | | | | | | | | | | | | | | 4,3 | | | | |
| Br | | | | | | | | | | | 0,01 | | | | | | | |
| Cl | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| La ₂ O ₃ | | | | | | | | 0,3 | | | | | | | | | | |

In Tabelle 2 sind Borosilicatgläser angegeben, die einem definierten Temperungsprozess unterzogen wurden. Durch diese Temperung wurde eine definierte Entmischung in Mehrphasensysteme, insbesondere ein 2-Phasen-System erreicht. Die Gläser wurden aus den Rohstoffen wie für die jeweiligen Ausführungsbeispiele in Tabelle 1 angegeben erschmolzen und anschließend zu Ribbons geformt. Sodann wurde die in Tabelle 2 angegebene Temperung bei den angegebenen Temperaturen für die angegebene Zeit durchgeführt. In Tabelle 2 ist für die unterschiedlichen Glaszusammensetzungen gemäß Tabelle 1 die Tempertemperatur, die Temperzeit sowie die Größe der entmischten Bereiche, bei einem 2-Phasensystem, die so genannte Entmischungsgröße, angegeben.

Tabelle 2:

Größe der entmischten Bereiche für unterschiedliche Glaszusammensetzungen für unterschiedlichen Temperaturen und Temperzeiten

| Probe | Glaszusammensetzung gemäß Tabelle 1 | Temperung an | Temperatur (°C) | Zeit (h) | Entmischungsgröße |
|-----------|-------------------------------------|--------------|-----------------|----------|-------------------|
| Ausf. 1-a | Ausf. 1 | Ribbon | 560 | 10 | 30 nm |
| Ausf. 1-b | Ausf. 1 | Ribbon | 560 | 20 | 60 nm |
| Ausf. 1-c | Ausf. 1 | Ribbon | 620 | 10 | 40 nm |
| Ausf. 1-d | Ausf. 1 | Ribbon | 620 | 20 | 80 nm |
| Ausf. 2-a | Ausf. 2 | Ribbon | 560 | 10 | 40 nm |
| Ausf. 2-b | Ausf. 2 | Ribbon | 560 | 20 | 100 nm |
| Ausf. 2-c | Ausf. 2 | Ribbon | 620 | 10 | 70 nm |
| Ausf. 2-d | Ausf. 2 | Ribbon | 620 | 20 | 150 nm |
| Ausf. 12a | Ausf. 12 | Ribbon | 560 | 10 | 50 nm |
| Ausf. 12b | Ausf. 12 | Ribbon | 560 | 20 | 150 nm |
| Ausf. 12c | Ausf. 12 | Ribbon | 620 | 10 | 80 nm |
| Ausf. 12d | Ausf. 12 | Ribbon | 620 | 20 | 200 nm |
| Ausf. 14a | Ausf. 14 | Ribbon | 820 | 5 | 40 nm |

Bei den Systemen gemäß Tabelle 2 handelt es sich um Zwei-Phasen-Systeme, wobei die Zusammensetzungen der beiden Phasen unterschiedlich sind. Die eine Phase ist eine Phase, in der Bor angereichert ist, die andere Phase ist eine Phase, in der Silikon angereichert ist. Durch die niedrigere chemische Beständigkeit der borreichen Phase, wird die antimikrobielle Wirksamkeit erhöht, da die Abgabe von antimikrobiellen Ionen, wie z. B. Silber schneller erfolgen kann.

In den Tabellen 3 bis 5 ist für unterschiedliche Ausführungsbeispiele von Glaszusammensetzungen gemäß Tabelle 1 die antimikrobielle Wirkung angegeben. Es handelt sich bei der Ermittlung der antimikrobiellen Wirkung in allen Fällen um Messungen aus den Gläsern der jeweiligen Glaszusammensetzung erhaltenen Glaspulvern, die durch Mahlung aus dem Ribbon erhalten wurden. Eine Temperung am Ribbon wurde lediglich für das in Tabelle 3 angegeben Glaspulver verwendet.

Tabelle 3:

Antibakterielle Wirkung eines Glaspulvers nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage) für eine Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 2 in Tabelle 1 mit einer Partikelgröße von 4 μm in einer wässrigen Suspension bei einer Konzentration von 0,01 Gew%. Das Glas wurde vor der Mahlung nicht getempert.

| | E. coli | P. aeruginosa | S. aureus | C. albicans | A. niger |
|---------|---------|---------------|-----------|-------------|----------|
| Start | 350000 | 250000 | 270000 | 333000 | 240000 |
| 2 Tage | 0 | 0 | < 100 | 0 | 240000 |
| 7 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 180000 |
| 14 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 50000 |
| 21 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 16000 |
| 28 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 4000 |

Tabelle 4:

Antibakterielle Wirkung eines Glaspulvers nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage) für eine Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 12 mit einer Partikelgröße von 4 μm in einer wässrigen Suspension bei einer Konzentration von 0,001 Gew%. Das Glas wurde vor der Mahlung wie in Ausführungsbeispiel 12c gemäß Tabelle 2 bei 620°C für 10 h am Ribbon getempert, so dass ein in zwei Phasen entmischtes Glas mit einer Entmischungsgröße von 80 nm erhalten wurde.

| | E. coli | P. aeruginosa | S. aureus | C. albicans | A. niger |
|---------|---------|---------------|-----------|-------------|----------|
| Start | 270000 | 260000 | 260000 | 240000 | 240000 |
| 2 Tage | 0 | 0 | 0 | < 100 | 180000 |
| 7 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 100000 |
| 14 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 60000 |
| 21 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 12000 |
| 28 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 6000 |

Tabelle 5:

Antibakterielle Wirkung eines Glaspulvers nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage) für eine Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 11 in Tabelle 1 mit einer Partikelgröße von 4 μm in einer wässrigen Suspension bei einer Konzentration von 0,01 Gew%. Das Glas wurde vor der Mahlung nicht getempert.

| | E. coli | P. aeruginosa | S. aureus | C. albicans | A. niger |
|---------|---------|---------------|-----------|-------------|----------|
| Start | 290000 | 220000 | 250000 | 270000 | 280000 |
| 2 Tage | 0 | 0 | 100 | < 100 | 100000 |
| 7 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 30000 |
| 14 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 22000 |
| 21 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 14000 |
| 28 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 14000 |

Bei den vorangegangenen Tabellen 3 bis 5 bezeichnet der Startwert die Anzahl der zu Beginn der Messungen eingesetzten Bakterien. Liegt ein Wert von 0 vor, so sind keine Bakterien mehr messbar. Dies ist ein Nachweis für die antimikrobielle Wirkung des Glaspulvers.

Zum Nachweis der Freisetzung antimikrobieller Ionen über die Zeit wird in Tabelle 6 die Freisetzung von Ag-Ionen aus Glaspulver in eine wässrige Lösung angegeben.

In Tabelle 6 ist die Ionen-Freisetzung für Si, Na, B und Ag in mg/L unter kontinuierliche Auslaugung nach 1 Stunde, nach 24 Stunde, nach 72 Stunde und nach 168 Stunde gemäß Ausführungsbeispiel 2 in Tabelle 1 und 2-c in Tabelle 2 mit einer Korngröße von $5\mu\text{m}$, in einer wässrigen Suspension bei einer Konzentration von 1 Gew% angegeben.

Tabelle 6

| nach 1 Std (mg/L) | SiO ₂ | Na ₂ O | B ₂ O ₃ | Ag |
|-------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|------|
| Ausf.2 | 227 | 1283 | 6929 | 0,63 |
| Ausf.2-c | 781 | 3384 | 14019 | 6,1 |

| nach 24 Std (mg/L) | SiO ₂ | Na ₂ O | B ₂ O ₃ | Ag |
|--------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|-------|
| Ausf.2 | 121 | 74 | 274 | 0,035 |
| Ausf.2-c | 164 | 37,6 | 36,1 | 0,44 |

| nach 72 Std (mg/L) | SiO ₂ | Na ₂ O | B ₂ O ₃ | Ag |
|--------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|------|
| Ausf.2 | 70,8 | 23,8 | 60,8 | 0,02 |
| Ausf.2-c | 61,3 | 4,6 | 4,70 | 0,36 |

| nach 168 Std (mg/L) | SiO ₂ | Na ₂ O | B ₂ O ₃ | Ag |
|---------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|------|
| Ausf.2 | 51,4 | 9,5 | 14,1 | 0,01 |
| Ausf.2-c | 16,3 | 2,62 | 2,89 | 0,3 |

5 Unter kontinuierlicher Auslaugung wird in dieser Anmeldung verstanden, dass nach z. B. 72 St. Wasserdurchfluss, bei einem Glas gemäß Ausführungsbeispiel 2c beispielsweise noch 0,36 mg/l Silber freigesetzt werden, wie in Tabelle 6 angegeben.

10 Erkennbar ist, dass das entmischte Glas deutlich mehr Bor, Natrium und insbesondere Silber-Ionen als das nicht entmischte Glas am Anfang den Auslaugung freisetzt. Durch die niedrigere chemische Beständigkeit der borhaltigen Phase, wird die antimikrobielle Wirksamkeit erhöht.

15 Die borhaltige Phase ist die hochreaktive Phase des 2 Phasen Systems mit einer sehr schnellen Silberionen-Freisetzung, bzw. einer sehr starken kurzfristigen antimikrobiellen Wirkung. Die silikathaltige Phase sorgt durch ihre höher

chemische Beständigkeit für eine langsame Silberfreisetzung und die Langzeit antimikrobielle Wirkung des Glases.

- 5 Als alternative Glaszusammensetzung können Zinkphosphatgläser als antimikrobielle Zusätze in Dentalmaterialien verwendet werden. Diese Glaszusammensetzungen sind in den Tabellen 8 und 9 angegeben:

Tabelle 8:

10 Zusammensetzungen (Synthesewerte) [Gew%] von erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen

| | A19 | A20 | A21 | A22 | A23 | A24 | A25 | A26 | A27 | A28 | A29 | A30 | A31 | A32 | A33 | A34 | A35 | A36 |
|--------------------------------|------|------|-----|------|------|-----|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|------|------|-----|
| P ₂ O ₅ | 66,1 | 70 | 68 | 66,1 | 67 | 75 | 67,5 | 65,9 | 65,9 | 75 | 67 | 72 | 67 | 80 | 65,9 | 66,3 | 66 | 69 |
| SO ₃ | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| B ₂ O ₃ | | | | | | | | | | 1 | | | | | | 7,2 | 7 | |
| Al ₂ O ₃ | 6,9 | 7 | 6,5 | 6,9 | 7 | 7 | 7 | 6,2 | 6,2 | 0 | 0 | 5 | 5 | 3 | 6,2 | 0,4 | | 6 |
| SiO ₂ | | | | | | | | | | | | | | | | 0,7 | 0,5 | 4 |
| Li ₂ O | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na ₂ O | 10 | 10,5 | 9 | 10 | 12,2 | 9,0 | 11 | | | | | | | 2,7 | | | | |
| K ₂ O | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CaO | | | 8 | | 13 | | | 11,9 | 11,9 | | 11 | 20 | 8 | 5 | | 9,7 | 10 | 3 |
| MgO | | | | | | | | | | 8,5 | | | | | | 13,7 | 13,5 | 15 |
| SrO | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BaO | | | | | | | | | | 13 | | | | | 11,90 | | | |
| ZnO | 16 | 12 | 8,5 | 10 | | 10 | 13,5 | 15 | 16 | 2 | 22 | 2 | 20 | 9 | 15 | | | |
| Ag ₂ O | 0,01 | 0,5 | | 0,5 | 0,8 | 2,0 | 1 | 1 | | 0,5 | | 1 | | | 1 | 2 | 2 | 2 |
| SnO | | | | 0,01 | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | 0,3 | | | | |
| 02 | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | 1 |

In Tabelle 9 ist die antimikrobielle Wirkung für das Ausführungsbeispiel 20 gemäß Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 9:

15 Antibakterielle Wirkung der Pulver nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage) in 0,001 Gew% wässriger Lösung. Ausführungsbeispiel 25 Korngröße 4 µm:

| | | | | | |
|--|---------|---------------|-----------|-------------|----------|
| | E. coli | P. aeruginosa | S. aureus | C. albicans | A. niger |
|--|---------|---------------|-----------|-------------|----------|

| Start | 260000 | 350000 | 280000 | 360000 | 280000 |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 2 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 14 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 21 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 28 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Das Ausführungsbeispiel 25 besitzt in 1%iger wässriger Lösung einen pH-Wert von ca. 5,0.

- 5 In Tabelle 10 ist die antimikrobielle Wirkung für das Ausführungsbeispiel 26 gemäß Tabelle 8 angegeben. Es wurden 0,001 Gew% Glaspulver mit einer Partikelgröße von $d_{50}=4\mu\text{m}$ des Ausführungsbeispiels 26 in einer wässrigen Suspension gemessen.

- 10 Tabelle 10: Antibakterielle Wirkung der Pulver nach Europ. Pharmacopoe (3. Auflage) in 0,001 Gew% wässriger Suspension:
Ausführungsbeispiel 26 gemäß Tabelle 8; Korngröße $4\mu\text{m}$

| | E.coli | P. aeruginosa | S. aureus | C. albicans | A. niger |
|----------------|--------|---------------|-----------|-------------|----------|
| Start | 240000 | 340000 | 240000 | 330000 | 280000 |
| 2 Tage | 0 | 0 | 0 | 55000 | 220000 |
| 7 Tage | 0 | 0 | 0 | 40000 | 200000 |
| 14 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 21 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 28 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

- 15 Die Tabelle 11 ist die antimikrobielle Wirkung für das Ausführungsbeispiel 26 gemäß Tabelle 8 angegeben. Es wurden 0,01 Gew% Glaspulver mit einer Partikelgröße von $d_{50}=4\mu\text{m}$ des Ausführungsbeispiels 26 in einer wässrigen Suspension gemessen.

Tabelle 11: Antibakterielle Wirkung der Pulver nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage) in 0,01 Gew% wässriger Suspension:
Ausführungsbeispiel 26 gemäß Tabelle 8: Korngröße 4 µm

| | E.coli | P. aeruginosa | S. aureus | C. albicans | A. niger |
|---------|--------|---------------|-----------|-------------|----------|
| Start | 240000 | 340000 | 240000 | 330000 | 280000 |
| 2 Tage | 0 | 100 | 100 | 32000 | 260000 |
| 7 Tage | 0 | 0 | 0 | 12000 | 240000 |
| 14 Tage | 0 | 0 | 0 | 4400 | 200000 |
| 21 Tage | 0 | 0 | 0 | 1000 | 140000 |
| 28 Tage | 0 | 0 | 0 | 1000 | 140000 |

Als weitere besonders bevorzugte Glaszusammensetzung können Sulfophosphat Gläser als Zusätze zu Dentalmaterialien eingesetzt werden. Derartige Gläser sind in den Tabellen 13 bis 15 angegeben.

Tabelle 13:

Zusammensetzungen (Synthesewerte) [Gew%] von erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen

| | Ausf. 37 | Ausf. 38 | Ausf. 39 | Ausf. 40 | Ausf. 41 | Ausf. 42 | Ausf. 43 | Ausf. 44 |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| P ₂ O ₅ | 33,5 | 32,5 | 35 | 35,9 | 32,5 | 32,5 | 32,5 | 35 |
| SO ₃ | 15 | 15 | 16 | 14 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| B ₂ O ₃ | | | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | | | | | | | | |
| SiO ₂ | | | | | | | | |
| Li ₂ O | | | | | | | | |
| Na ₂ O | 14,6 | 14,6 | 12,999 | 14,6 | 14,5 | 14,6 | 14,6 | 15 |
| K ₂ O | | | | | | | | |
| CaO | 3,3 | 3,3 | 2,4 | 35 | 11 | 3,3 | 3,3 | 10 |
| MgO | | | | | | | | |
| SrO | | | | | | | | |
| BaO | | | | | | | | |

| | | | | | | | | |
|--------------------------------|------|------|--------|-----|------|------|------|----|
| ZnO | 33,6 | 33,6 | 33,6 | | 26,5 | 33,6 | 33,6 | 25 |
| Ag ₂ O | | 1 | 0,0001 | 0,5 | 0,5 | 0,1 | | |
| CuO | | | | | | 0,3 | | |
| GeO ₂ | | | | | | | | |
| TeO ₂ | | | | | | | | |
| Cr ₂ O ₃ | | | | | | 0,6 | | |
| J | | | | | | | 1 | |

Tabelle 14:

Antibakterielle Wirkung der Pulver nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage) in 0,001 Gew% eines Glaspulvers gemäß Ausführungsbeispiel 38 mit einer mittleren Korngröße von 4 µm in wässriger Suspension.

| | E. coli | P. aeruginosa | S. aureus | C. albicans | A. niger |
|---------|---------|---------------|-----------|-------------|----------|
| Start | 270000 | 260000 | 260000 | 240000 | 240000 |
| 2 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 160000 |
| 7 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 160000 |
| 14 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 140000 |
| 21 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 120000 |
| 28 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 10000 |

Tabelle 15 zeigt die antimikrobielle Wirkung eines Glaspulvers gemäß Ausführungsbeispiel 38 in einer 0,1 Gew%-igen wässrigen Suspension.

| | E. coli | P. aeruginosa | S. aureus | C. albicans | A. niger |
|---------|---------|---------------|-----------|-------------|----------|
| Start | 250000 | 210000 | 240000 | 270000 | 280000 |
| 2 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 140000 |
| 7 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 20000 |
| 14 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 |
| 21 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| 28 Tage | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |

Auch auf der Basis von Silicatgläsern können Zusätze von Dentalmaterialien erhalten werden. Derartige Gläser sind in Tabelle 16 angegeben.

Tabelle 16:

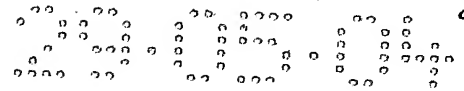
Zusammensetzungen (Synthesewerte) [Gew%] von erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen

| Gew%. | A45 | A46 | A47 | A48 | A49 | A50 | A51 | A52 | A53 | A54 | A55 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-----|------|-------|------|
| SiO ₂ | 71,00 | 45,00 | 44,50 | 35,00 | 34,90 | 44, | 60 | 59 | 47 | 45 | 46,5 |
| Na ₂ O | 14,10 | 22,00 | 24,50 | 27,50 | 29,50 | 24,50 | 20 | 20 | 26,5 | 24,50 | 26,5 |
| CaO | 10,00 | 22,00 | 24,50 | 27,50 | 29,50 | 24,50 | 20 | 20 | 26,5 | 24,50 | 26,5 |
| P ₂ O ₅ | - | 6,00 | 6,00 | 5,80 | 6,00 | 6,00 | | | | 6,00 | |
| Al ₂ O ₃ | - | - | - | - | - | - | | | | - | |
| MgO | 4,70 | - | - | - | - | - | | | | - | |
| Ag ₂ O | 0,2 | - | 0,50 | 0,2 | 0,10 | 1 | | 1 | | | 0,5 |
| AgJ | - | - | - | - | - | | | | | | |
| NaJ | - | - | - | - | - | | | | | | |
| TiO ₂ | - | - | - | - | - | | | | | | |
| K ₂ O | - | - | - | - | - | | | | | | |
| ZnO | - | 5,0 | - | 4,0 | - | | | | | | |

- 5 In Tabelle 17 ist die Ionen- Freisetzung für Ag in mg/L unter stehender Auslaugung nach 1 Stunde und nach 24 Stunde gemäß Ausführungsbeispiel 12, 12c, 15,19,25,26,33 und 36 Tabelle 8 mit einer Korngröße von 5µm, in einer wässrigen Suspension und einer Konzentration von 1 Gew% angegeben.

10 Tabelle 17

| Silber Freisetzung in mg/L | 1 Std | 24 Std |
|----------------------------|-------|--------|
| Ausf. 12 | 9 | 10,8 |
| Ausf. 12-c | 32,9 | 68,6 |
| Ausf. 15 | 28,5 | 23,5 |
| Ausf. 19 | 28,5 | 50,5 |
| Ausf 25 | 2,3 | 11 |
| Ausf 26 | 2,9 | 17 |
| Ausf 33 | 2,2 | 6,4 |
| Ausf 36 | 7,89 | 47,4 |



29

Wie aus Tabelle 17 in Verbindung mit Tabelle 8 hervorgeht ist die Freisetzungsrate einstellbar durch die Glasszusammensetzung durch den Grad der Keramisierung sowie durch die Silberkonzentration.

- 5 In Tabelle 18 sind weitere Zusammensetzungen in Gew% für Dentalglasfüller angegeben, die beispielsweise in Glasionomeren wie in Tabelle 19 beschrieben, eingesetzt werden können. Dentalglasfüller gemäß Tabelle 18 weisen alle bis auf das Ausführungsbeispiel 70 eine antimikrobielle Wirkung auf. In Tabelle 18 des weiteren angegeben ist die thermische Längenausdehnung (CTE), die Brechzahl n_D , die Transformationstemperatur T_g , die für Dentalfüller wichtige Radiopazität für eine 2 mm dicke Probe, die Silberionenfreisetzung (Ag-Freisetzung) sowie das Onset OD.
- 10

Tabelle 18: Zusammensetzungen für Dentalglasfüller

| | A56 | A57 | A58 | A59 | A60 | A61 | A62 | A63 | A64 | A65 | A66 | A67 | A68 | A69 | A70 |
|---|------------|----------------|------------------|----------|---------------|----------------|----------------|----------------------------|-------------|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| O ₂ | 60 | 50 | 99,5 | 45 | 30 | 30 | 30 | 50 | 50 | 54,5 | 50 | 60 | 30 | 5 | 55 |
| 2° O ₃ | 20 | 20 | | 10 | 30 | 20 | 20 | 9,9 | 10 | 10 | 15 | 14 | 5 | | 10 |
| 2° O ₃ | | | | 10 | | | | 10 | 10 | 10 | 15 | 15 | 5 | 19,9 | 10 |
| nO | | | | | | 15 | 10 | | | | | | 10 | 20 | |
| aO | | | | 35 | | | | 30 | 30 | 25 | | | | | 25 |
| aO | | | | | 10 | | | | | | | | 5 | | |
| O | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2° O ₅ | | 5 | | | 9,5 | 3 | | | | | | | | | |
| 2° O ₃ | | 10 | | | | | | | | | | | 5 | 35 | |
| O ₂ | 5 | 5 | | | | | | | | | | | | | |
| 2O | 5 | 5 | | | | | | | | | | | | | |
| gO | 5 | | | | | | | | | | | | | | |
| 2O | 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| a ₂ O | | | | | | 2 | | | | | | | 5 | | |
| O ₂ | | | | | | | | | | | | | 10 | | |
| O ₂ | | | | | | | | | | | | | | 5 | |
| 2° O ₃ | | | | | | | | | | | | | | 10 | |
| 2° O ₅ | 1 | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| O ₃ | | | | | | | | | | | | | | 5 | |
| O | | | | | | 20 | 20 | | | | 20 | 15 | 25 | | |
| g ₂ O | 1 | 2 | 0,5 | 1 | 0,5 | | 2 | 0,1 | 1 | 0,5 | 1 | 1 | | 0,1 | |
| | | | | 1 | 10 | 10 | 18 | | 1 | | | 2 | | | |
| TE (-30/+70) | c.a. | c.a. | 0,6 | | 10 | 7 | 7 | 5 | 5 | 4 | 4 | 3 | 8 | 6 | 4 |
| 0-6/K | 1. | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| D | 1,52 | 1,58 | 1,46 | 1,56 | 1,47 | 1,51 | 1,51 | 1,55 | 1,53 | 1,53 | 1,52 | 1,5 | 1,6 | 1,83 | 1,53 |
| g ISO 7884-8 | > 800 | > 800 | nicht bestimmbar | | 440 | 512 | 505 | 630 | 595 | 630 | 680 | 610 | 530 | 585 | 630 |
| Dichte (g/cm ³) | 2,6 | 2,9 | 2,2 | | 2,6 | 3,1 | 3,1 | 3 | 2,9 | 2,8 | 2,6 | 2,46 | 3,42 | 4,55 | 2,8 |
| Radio Opazität (SO 4049) (mm glass dicke) | 1,5 (75 %) | 4,4 (220 %) | c.a. 5 (220 %) | c.a. 260 | c.a. 1 (50 %) | c.a. 5 (250 %) | c.a. 5 (250 %) | 4,8 (240 %) | 4,8 (240 %) | 4,2 (210 %) | 4,2 (210 %) | c.a. 4 (200 %) | c.a. 6 (300 %) | c.a. 8 (400 %) | 4,2 (210 %) |
| Freisetzung (ng/L) nach 24 h | | 0,031 | | | | | 0,042 | | | | 0,039 | | | | |
| Inset OD absolut | | 18,5 | | | | 16,8 | 18,2 | 5,7 | | 6,8 | 15,9 | | | | 2,8 |
| Bewertung | | antibakteriell | | | | antibakteriell | antibakteriell | sehr gering antibakteriell | | gering antibakteriell | antibakteriell | | | | kein Aktivität |



| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|------|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | | riel | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|------|--|--|--|--|--|--|--|

Nachfolgend sollen Beispiele für erfindungsgemäße Zusammensetzungen für Glasionomerenzemente angegeben werden.

- 5 Die Angaben beziehen sich auf Gew% der Gesamtzusammensetzung.

Glasionomer mit antimikrobiellem Glaspulver flüssige Komponente oder
Glasionomer mit antimikrobieller Wirkung

10 50 Gew% 50 Gew% Polyacrylsäure

47,5 Gew% 47,5 Gew% Polyacrylsäure
5 Gew% Weinsäure

15 45 Gew% 45 Gew% Polyacrylsäure
5 Gew% Weinsäure
5 Gew% CH₃ OH

20 75 Gew% 15 Gew% Polyacrylsäure
10 Gew% Weinsäure

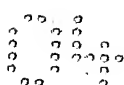
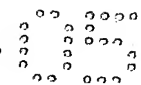
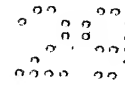
64,3 Gew% 25,7 Gew% Polyacrylsäure
10 Gew% Weinsäure

- 25 Bei den oben angegebenen Zusammensetzungen können sämtlich hier genannten Glaspulver mit antimikrobieller Wirkung verwandt werden. Auch Mischungen von antimikrobiellen Glaspulvern mit herkömmlichen Glaspulvern sind möglich. Der Anteil an antimikrobiellem Glaspulver in der Mischung mit herkömmlichen Glasionomeren beträgt bevorzugt 0,5 bis 25 Gew%, bevorzugt 5 bis 15 Gew%. Alternativ kann das Glasionomere selbst ein antimikrobielles Glaspulver sein.
- 30

In nachfolgender Tabelle 19 sind Ausführungsbeispiele angegeben, bei dem einem Methacrylat-Monomer (einem sogenannten Bis-GMA) mit einem nicht antimikrobiellen Dentalglasfüller A70 gemäss Tabelle 18 und einem antimikrobiellen Dentalglasfüller in der angegebenen Konzentration gemäß Tabelle 1,2,8,13 und 18 zu einem Glasmonomerenzement gemischt wurde.

Tabelle 19: Komponenten für einen Glasmonomerenzement in Gew% der Gesamtzusammensetzung

| Monomerprobe | | | | Transparenz [%] | Transluzenz [%] | Onset OD (absolut Werte) | Bewertung | Ag Freisetzung nach 24 Std (mg/L) |
|--------------|---------|-----------------|-----|-----------------|-----------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Bis GMA [%] | A70 [%] | AM-Pulver Glass | [%] | | | | | |
| 100 | | | | 92,1 | 77,9 | 1,9 | kein aktivität | |
| 50 | 50 | | | 52,2 | 26,5 | 1,8 | kein aktivität | |
| 50 | 45 | A46 | 5 | 51,4 | 26,5 | 5,9 | gering antibakteriel | |
| 50 | 48 | A46 | 2 | 51,6 | 26,3 | 2,9 | sehr gering aktivität | |
| 50 | 20 | A21 | 30 | 51,5 | 28,8 | 15,3 | antibakteriel | |
| 50 | 35 | A21 | 15 | 51,4 | 27,3 | 6,2 | gering antibakteriel | |
| 50 | 45 | A26 | 5 | 51,0 | 27,8 | | antibakteriel | 0,029 |
| 50 | 48 | A26 | 2 | 51,7 | 27,4 | | antibakteriel | 0,018 |
| 50 | 45 | A16 | 5 | 39,9 | 18,5 | 18,9 | antibakteriel | 0,046 |
| 50 | 48 | A16 | 2 | 45,9 | 23,1 | 16,1 | antibakteriel | 0,035 |
| 50 | 45 | A12-c | 5 | 33,2 | 16,5 | 17,7 | antibakteriel | 0,041 |
| 50 | 48 | A12-C | 2 | 42,9 | 22,7 | 15,9 | antibakteriel | 0,029 |
| 50 | 45 | A27 | 5 | 50,1 | 26,7 | 15,6 | antibakteriel | |
| 50 | 48 | A27 | 2 | 49,1 | 25,0 | 14,9 | antibakteriel | |
| 50 | 45 | A33 | 5 | 49,9 | 26,7 | 15,3 | antibakteriel | |



31

| | | | | | | | | |
|----|----|-----|---|------|------|-----|-----------------------------|--|
| 50 | 48 | A33 | 2 | 51,4 | 27,0 | 6,2 | gering antibakt erial | |
| 50 | 45 | A17 | 5 | 40,2 | 17,4 | | | |
| 50 | 48 | A17 | 2 | 45,3 | 21,7 | | | |

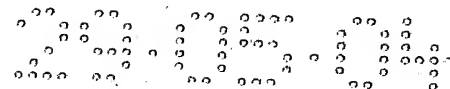
5 In Tabelle 20 sind die beobachtete Proliferation über 48 h gezeigt für ein Glaspulver mit einer Partikelgröße zwischen d50 von 4 µm und einer Glaszusammensetzung gemäß 1, das homogen in den angegebenen Konzentrationen (Gew%) in Zement eingebracht wurde.

10 Unter Onset OD wird die optische Dichte im umgebenden Nährmedium verstanden. Durch Proliferation (Bildung von Tochterzellen) und Abgabe der Zellen von der Oberfläche in das umgebende Nährmedium erfolgt eine Beeinträchtigung der Transmission des Nährmediums. Diese Absorption bei bestimmten Wellenlängen korreliert mit der antimikrobiellen Wirksamkeit der Oberfläche. Je höher der Onset OD Wert, desto stärker antimikrobiell wirksam ist die Oberfläche.

Patentansprüche

1. Verwendung von Glaszusammensetzungen mit antimikrobieller und/oder desinfizierender Wirkung in Materialien zur Zahnrestauration, ausgenommen Implantate.
2. Verwendung von Glaszusammensetzungen mit antimikrobieller und/oder desinfizierender Wirkung gemäß Anspruch 1 im Bereich der Zahnfüller.
3. Verwendung von Glaszusammensetzungen mit antimikrobieller und/oder desinfizierender Wirkung gemäß Anspruch 2, wobei die Zahnfüller ein Material ausgewählt aus der nachfolgenden Gruppe ist:
ein Kompositmaterial
ein Glasionomerezement
ein Compomer
4. Verwendung von Glaszusammensetzungen mit antimikrobieller und/oder desinfizierender Wirkung in Beschichtungs-, Füll- oder Verblendmaterialien für keramische Dentalsuprastrukturen.
5. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Glaszusammensetzung oxidisch ist.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Glaszusammensetzung die nachfolgenden Komponenten (in Gew% auf Oxidbasis) umfasst:

| | |
|-------------------------|---------------|
| SiO_2 | 0 – 99,5 Gew% |
| P_2O_5 | 0 – 80 Gew% |
| SO_3 | 0 – 40 Gew% |
| B_2O_3 | 0 – 80 Gew% |
| Al_2O_3 | 0 – 30 Gew% |



34

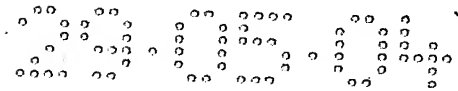
33

| | |
|-------------------------|-------------|
| Li_2O | 0 – 30 Gew% |
| Na_2O | 0 – 40 Gew% |
| K_2O | 0 – 30 Gew% |
| CaO | 0 – 25 Gew% |
| MgO | 0 – 15 Gew% |
| SrO | 0 – 30 Gew% |
| BaO | 0 – 40 Gew% |
| ZnO | 0 – 40 Gew% |
| TiO_2 | 0 – 10 Gew% |
| ZrO_2 | 0 – 15 Gew% |
| CeO_2 | 0 – 10 Gew% |
| Ag_2O | 0 – 5 Gew% |
| F | 0 – 70 Gew% |
| J | 0 – 10 Gew% |
| Fe_2O_3 | 0 – 5 Gew% |

und gegebenenfalls Spurenelemente und/oder übliche Läutermittel in gängigen Mengen, wobei die Summe von $\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{SO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ größer als 20 Gew% und maximal 99,5 Gew% und die Summe $\text{ZnO} + \text{Ag}_2\text{O} + \text{CuO} + \text{GeO}_2 + \text{TeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 > 0,01$ Gew% ist.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Glaszusammensetzung die nachfolgenden Komponenten (in Gew% auf Oxidbasis) umfasst:

| | |
|-------------------------|-------------|
| SiO_2 | 0 – 80 Gew% |
| P_2O_5 | 0 – 80 Gew% |
| SO_3 | 0 – 40 Gew% |
| B_2O_3 | 0 – 80 Gew% |
| Al_2O_3 | 0 – 30 Gew% |
| Li_2O | 0 – 30 Gew% |
| Na_2O | 0 – 40 Gew% |



34

| | |
|--------------------------------|-------------|
| K ₂ O | 0 – 30 Gew% |
| CaO | 0 – 25 Gew% |
| MgO | 0 – 15 Gew% |
| SrO | 0 – 30 Gew% |
| BaO | 0 – 40 Gew% |
| ZnO | 5 – 40 Gew% |
| Ag ₂ O | 0 – 5 Gew% |
| F | 0 – 65 Gew% |
| J | 0 – 10 Gew% |
| Fe ₂ O ₃ | 0 – 5 Gew% |
| Ag ₂ O | 0 – 5 Gew% |

und gegebenenfalls Spurenelemente und/oder übliche Läutermittel in gängigen Mengen, wobei die Summe von SiO₂ + P₂O₅ + SO₃ + B₂O₃ + Al₂O₃ größer als 20 Gew% und maximal 80 Gew% ist.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 wobei die Glaszusammensetzung die nachfolgenden Komponenten (in Gew% auf Oxidbasis) umfasst:

| | |
|--------------------------------|---------------|
| SiO ₂ | 0 – 99,5 Gew% |
| P ₂ O ₅ | 0 – 80 Gew% |
| SO ₃ | 0 – 40 Gew% |
| B ₂ O ₃ | 0 – 80 Gew% |
| Al ₂ O ₃ | 0 – 30 Gew% |
| Li ₂ O | 0 – 30 Gew% |
| Na ₂ O | 0 – 40 Gew% |
| K ₂ O | 0 – 30 Gew% |
| CaO | 0 – 25 Gew% |
| MgO | 0 – 15 Gew% |
| SrO | 0 – 30 Gew% |
| BaO | 0 – 40 Gew% |

| | |
|--------------------------------|---------------|
| ZnO | 0 – 40 Gew% |
| Ag ₂ O | 0 – 5 Gew% |
| F | 0 – 65 Gew% |
| J | 0 – 10 Gew% |
| Fe ₂ O ₃ | 0 – 5 Gew% |
| Ag ₂ O | 0,01 – 5 Gew% |

und gegebenenfalls Spurenelemente und/oder übliche Läutermittel in gängigen Mengen, wobei die Summe von SiO₂ + P₂O₅ + SO₃ + B₂O₃ + Al₂O₃ größer als 20 Gew% und maximal 99,5 Gew% ist.

9. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Glaszusammensetzung ZnO im Bereich 0,25 bis 20 Gew%, bevorzugt 2,5 bis 10 Gew% umfasst.
10. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Glaszusammensetzung Ag₂O im Bereich 0,01 bis 5 Gew%, bevorzugt 0,05 bis 2 Gew%, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew% umfasst.
11. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe BaO + SrO größer 10 Gew% ist.
12. Ionen-freisetzende Glaszusammensetzung mit antimikrobieller Wirkung zur Verwendung als Materialien zur Zahnrestauration, insbesondere in Materialien zur Zahnfüllung, wobei die Materialien zur Zahnfüllung Glasionomeren, Komposite, Compromere umfassen, wobei die Glaszusammensetzung die nachfolgenden Komponenten umfasst (in Gew% auf Oxidbasis):

| | |
|-----------|-----------------|
| P_2O_5 | > 66 – 80 Gew% |
| SO_3 | 0 – 40 Gew% |
| B_2O_3 | 0 – 1 Gew% |
| Al_2O_3 | > 6,2 – 10 Gew% |
| SiO_2 | 0 – 10 Gew% |
| Li_2O | 0 – 25 Gew% |
| Na_2O | > 9 – 20 Gew% |
| CaO | 0 – 25 Gew% |
| MgO | 0 – 15 Gew% |
| SrO | 0 – 15 Gew% |
| BaO | 0 – 15 Gew% |
| ZnO | 0 – 25 Gew% |
| Ag_2O | 0 – 5 Gew% |
| CuO | 0 – 10 Gew% |
| GeO_2 | 0 – 10 Gew% |
| TeO_2 | 0 – 15 Gew% |
| Cr_2O_3 | 0 – 10 Gew% |
| J | 0 – 10 Gew% |
| F | 0 – 3 Gew% |

wobei die Summe $ZnO + Ag_2O + CuO + GeO_2 + TeO_2 + Cr_2O_3 + J > 0,01$ Gew% ist.

13. Ionen-freisetzende Glaszusammensetzung mit antimikrobieller Wirkung zur Verwendung als Materialien zur Zahnrestauration, insbesondere in Materialien zur Zahnfüllung, wobei die Materialien zur Zahnfüllung Glasionomeren, Komposite, Compomere umfassen, wobei die Glaszusammensetzung die nachfolgenden Komponenten umfasst (in Gew% auf Oxidbasis):

| | |
|----------|----------------|
| P_2O_5 | > 66 – 80 Gew% |
| SO_3 | 0 – 40 Gew% |
| B_2O_3 | 0 – 1 Gew% |

| | |
|-------------------------|--------------|
| Al_2O_3 | 0 – 3,9 Gew% |
| SiO_2 | 0 – 10 Gew% |
| CaO | 0 – 25 Gew% |
| MgO | 0 – 15 Gew% |
| SrO | 0 – 15 Gew% |
| BaO | 0 – 15 Gew% |
| ZnO | 1 – 25 Gew% |
| Ag_2O | 0 – 5 Gew. % |
| CuO | 0 – 10 Gew% |
| GeO_2 | 0 – 10 Gew% |
| TeO_2 | 0 – 15 Gew% |
| Cr_2O_3 | 0 – 10 Gew% |
| J | 0 – 10 Gew% |
| F | 0 - 3 Gew. % |

wobei die Summe $\text{ZnO} + \text{Ag}_2\text{O} + \text{CuO} + \text{GeO}_2 + \text{TeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{J} > 1$ Gew% ist.

14. Ionen-freisetzende Glaszusammensetzung mit antimikrobieller Wirkung zur Verwendung als Materialien zur Zahnrestauration, insbesondere in Materialien zur Zahnfüllung, wobei die Materialien zur Zahnfüllung Glasionomeren, Komposite, Compomere umfassen, wobei die Glaszusammensetzung die nachfolgenden Komponenten umfasst (in Gew% auf Oxidbasis):

| | |
|-------------------------|--------------|
| P_2O_5 | >45-90 Gew% |
| B_2O_3 | 0 – 60 Gew% |
| SiO_2 | 0 – 40 Gew% |
| Al_2O_3 | 0 – 20 Gew% |
| SO_3 | 0 - 30 Gew% |
| Li_2O | 0 – 0,1 Gew% |
| Na_2O | 0 – 0,1 Gew% |
| K_2O | 0 – 0,1 Gew% |

CaO 0 – 40 Gew%

MgO 0 – 40 Gew%

SrO 0 – 15 Gew%

BaO 0 – 40 Gew%

ZnO 0 – 40 Gew%

Ag₂O 0 – 5 Gew%

CuO 0 – 15 Gew%

Cr₂O₃ 0 – 10 Gew%

J 0 – 10 Gew%

TeO₂ 0 – 10 Gew%

GeO₂ 0 – 10 Gew%

TiO₂ 0 – 10 Gew%

ZrO₂ 0 – 10 Gew%

La₂O₃ 0 – 10 Gew%

Nb₂O₃ 0 – 5 Gew%

CeO₂ 0 – 5 Gew%

Fe₂O₃ 0 – 5 Gew%

WO₃ 0 – 5 Gew%

Bi₂O₃ 0 – 5 Gew%

MoO₃ 0 – 5 Gew%

wobei die Summe $ZnO + Ag_2O + CuO + GeO_2 + TeO_2 + Cr_2O_3 + J \geq 0,001$ Gew% ist.

15. Ionen-freisetzung Glaszusammensetzung mit antimikrobieller Wirkung zur Verwendung als Materialien zur Zahnrestauration, insbesondere in Materialien zur Zahnfüllung, wobei die Materialien zur Zahnfüllung Glasionomeren, Komposite, Compomere umfassen, wobei die Glaszusammensetzung die nachfolgenden Komponenten umfasst (in Gew% auf Oxidbasis):

SiO₂ 40 – 80 Gew%

B₂O₃ 5 – 40 Gew%

Al₂O₃ 0 – 10 Gew.-%

| | |
|------------|-------------|
| P_2O_5 | 0 – 30 Gew% |
| Li_2O | 0 – 25 Gew% |
| Na_2O | 0 – 25 Gew% |
| K_2O | 0 – 25 Gew% |
| 5 CaO | 0 – 25 Gew% |
| MgO | 0 – 15 Gew% |
| SrO | 0 – 15 Gew% |
| BaO | 0 – 15 Gew% |
| ZnO | 0 – 30 Gew% |
| 10 Ag_2O | 0 – 5 Gew% |
| CuO | 0 – 10 Gew% |
| GeO_2 | 0 – 10 Gew% |
| TeO_2 | 0 – 15 Gew% |
| Cr_2O_3 | 0 – 10 Gew% |
| 15 J | 0 – 10 Gew% |
| F | 0 – 10 Gew% |

wobei die Summe $ZnO + Ag_2O + CuO + GeO_2 + TeO_2 + Cr_2O_3 + J$ zwischen 5 und 70 Gew% liegt.

- 20 16. Glaszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 12 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Glaszusammensetzung ZnO im Bereich 0,25 bis 20 Gew%, bevorzugt
2,5 bis 10 Gew% umfasst.
- 25 17. Glaszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 12 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Glaszusammensetzung Ag_2O im Bereich 0,01 bis 5 Gew%, bevorzugt
0,05 bis 2 Gew%, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew% umfasst
- 30 18. Glaszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 12 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, dass

die Glaszusammensetzung BaO und SrO enthält und die Summe BaO + SrO größer 10 Gew% ist.

19. Ionen-freisetzende Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass in der Glaszusammensetzung mindestens zwei Glasphasen ausgebildet werden.

20. Ionen-freisetzende Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass in der Glaszusammensetzung mindestens zwei Glasphasen unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen.

21. Ionen-freisetzende Glaszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 19 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Glaszusammensetzung eine Borosilicatglaszusammensetzung ist.

22. Ionen-freisetzende Glaskeramik mit antimikrobieller Wirkung zur Verwendung als Materialien zur Zahnrestauration, insbesondere in Materialien zur Zahnfüllung, wobei die Materialien zur Zahnfüllung Glasionomeren, Composite, Compomere umfassen, wobei das Ausgangsglas der Glaskeramik die nachfolgenden Komponenten umfasst (in Gew% auf Oxidbasis) umfasst:

| | |
|-------------------------------|--------------|
| SiO ₂ | 20 – 90 Gew% |
| CaO | 0 – 45 Gew% |
| Na ₂ O | 0 – 40 Gew% |
| P ₂ O ₅ | 0 – 15 Gew% |
| Ag ₂ O | 0 – 5 Gew% |
| ZnO | 0 – 20 Gew% |

wobei die Summe ZnO + Ag₂O + CuO + GeO₂ + TeO₂ + Cr₂O₃ + J grösser 0,001 Gew% ist

23. Ionen-freisetzende Glaskeramik nach Anspruch 21,
dadurch gekennzeichnet, dass die kristallinen Hauptphasen Alkali-
Erdalkali-Silicate und/oder Alkali-Silicate und/oder Erdalkali-Silicate
umfassen, ausgenommen eine Glaskeramik mit der einzigen kristallinen
Hauptphase $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2$ und der Hauptphase
 $\text{Na}_4\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH}_2)$

24. Verfahren zur Herstellung einer Ionen freisetzenden
Glaszusammensetzung
gemäß einem der Ansprüche 19 bis 21,
dadurch gekennzeichnet, dass
die mindestens zwei Phasen durch Tempern in einem Temperaturbereich
 $T_g \leq T \leq T_g + 300^\circ\text{C}$ erhalten werden wobei T_g die
Transformationstemperatur des Glases ist

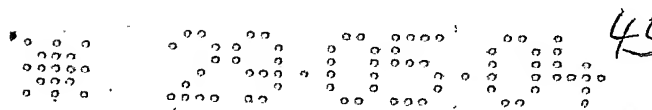
25. Verfahren zur Herstellung einer Ionen freisetzenden Glaskeramik gemäß
einem der Ansprüche 22 bis 23
dadurch gekennzeichnet, dass das Ausgangsglas für die Glaskeramik
gemahlen wird und daran anschließend eine Keramisierung des
pulverförmigen Ausgangsglases erfolgt.

26. Verfahren zur Herstellung einer Ionen freisetzenden Glaskeramik gemäß
einem der Ansprüche 22 bis 23
dadurch gekennzeichnet, dass das Ausgangsglas für die Glaskeramik
zunächst keramisiert wird und daran anschließend gemahlen wird.

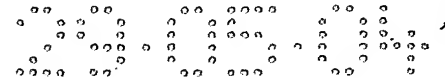
27. Glasionomerzement für Dentalanwendungen, umfassend:
ein Polymer, das freie Carbonsäuregruppen enthält
eine Ionen-freisetzende Glasionomeren-Glaszusammensetzung

sowie eine Ionen-freisetzende antimikrobielle Glaszusammensetzung oder eine Ionen freisetzende antimikrobielle Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 12 bis 23.

- 5 28. Glasionomerzement gemäß Anspruch 27,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Glasionomerzement 1 – 90% Gew% der
Gesamtzusammensetzung eine Ionen freisetzendes Glas-/Glaskeramik-
zusammensetzung ist, wobei die Ionenfreisetzende
10 Glaszusammensetzung einen Ionenfreisetzende antimikrobielle
Glaszusammensetzung oder eine Ionenfreisetzende Glaskeramik
umfasst oder eine Mischung aus einer Ionenfreisetzenden
Glasionomerzusammensetzung mit einer Ionenfreisetzenden
antimikrobiellen Glaszusammensetzung oder einer Ionenfreisetzenden
15 Glaskeramik ist
29. Glasionomerzement gemäß einem der Ansprüche 27 bis 28, dadurch
gekennzeichnet, dass der
Ag₂O Gehalt > 0,01 Gew% ist
- 20 30. Glasionomerzement gemäß einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch
gekennzeichnet, dass
das Verhältnis von antimikrobiellem Glaspulver/Glasionomer und/oder
Dentalglaspulver > 0,0001 ist.
- 25 31. Glasionomerzement gemäß einem der Ansprüche 27 bis 30,
dadurch gekennzeichnet, dass das
Verhältnis von antimikrobiellem Glaspulver / Glasionomer und/oder
Dentalglasfüller < 200 bevorzugt kleiner als 100, ganz bevorzugt kleiner
30 als 10 ist



32. Beschichtungs- oder Verblendungsmaterial für keramische
Dentalsuprastrukturen, umfassend
ein Grundmaterial, bevorzugt einen Dentalfüller
eine Ionen freisetzende antimikrobielle Glaszusammensetzung oder eine
Ionen freisetzende Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 12 bis 23.



44

Glaszusammensetzungen als antimikrobieller Zusatz für Dentalmaterialien und deren Verwendung

Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft eine Verwendung von Glaszusammensetzungen mit antimikrobieller und/oder desinfizierender Wirkung in Materialien zur Zahnrestauration, ausgenommen Implantate.

10

